

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-286384

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/26	5 1 1		G 0 3 F 7/26	5 1 1
			7/095	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 6 1

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-89029	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成7年(1995)4月14日	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72) 発明者	服部 孝司 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(72) 発明者	服部 恵子 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バタン形成方法及びそれに用いるフォトレジスト材料

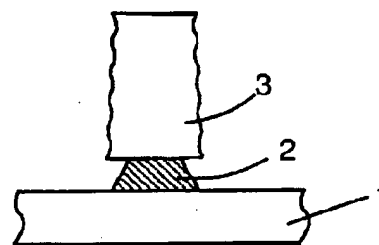
## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、リソグラフィー技術により微細バタンの形成を行う際に、基板からの反射光による干渉作用や乱反射で起こるバタンの寸法変動や変形を低減させ、1回の露光、現像でボタンが形成できるボタン形成方法及びそれに用いる感放射線組成物を提供することにある。

【構成】 第1のフォトレジスト膜2上に、露光波長における吸光度が第1のフォトレジスト膜よりも小さく、かつ感度が低い第2のフォトレジスト膜3を形成した後、露光現像を行う。

【効果】 第1のレジスト膜の吸光度が大きいことにより基板からの反射光が低減され、また、第1のレジスト膜の感度が第2のレジスト膜より高いので第1のフォトレジストのボタン寸法を第2のフォトレジストのボタン寸法以下にでき、バタンの寸法変動や変形を低減できる。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に第1のフォトレジスト膜を形成する工程、前記第1のフォトレジスト膜上に第2のフォトレジスト膜を形成する工程、パタン露光又はパタン露光と露光後の加熱処理により、前記第1および第2のフォトレジスト膜に潜像を形成する工程、潜像形成後に前記第1および第2のフォトレジスト膜を同一現像液で現像する工程を含むパタン形成方法において、前記第1のフォトレジストの前記露光波長における吸光度が、前記第2のフォトレジスト膜の吸光度よりも大きく、前記現像後の前記第1のフォトレジストのパタン寸法が、前記第2のフォトレジストのパタン寸法以下となることを特徴とするパタン形成方法。

【請求項2】請求項1に記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジスト膜の上記露光波長における吸光度が、 $1\mu\text{m}$ 当たり2から6の範囲にあり、上記第2のフォトレジスト膜の吸光度が、 $1\mu\text{m}$ 当たり0.1から0.8の範囲にあることを特徴とするパタン形成方法。

【請求項3】請求項1又は2記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジスト膜の膜厚が、上記第2のフォトレジスト膜の膜厚より小さいことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項4】請求項1乃至3記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジスト膜の膜厚が、 $0.05\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とするパタン形成方法。

【請求項5】請求項1乃至4記載のパタン形成方法において、上記露光波長における上記第1のフォトレジストの感度が、上記第2のフォトレジストの感度より高いことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項6】請求項1乃至5記載のパタン形成方法において、上記露光波長における上記第1のフォトレジストの感度が、上記第2のフォトレジストの感度よりも高いことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項7】請求項1乃至6記載のパタン形成方法において、上記第1および第2のフォトレジストが、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物及びキノンジアジド化合物を少なくとも含むことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項8】請求項1乃至6記載のパタン形成方法において、上記第1および第2のフォトレジストが、露光で酸を発生する化合物および芳香環を有する高分子化合物を少なくとも含み、上記パタン露光又は上記パタン露光と露光後の加熱処理により、アルカリ可溶性が増大するポジ型のフォトレジストであることを特徴とするパタン形成方法。

【請求項9】請求項1乃至6記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジストが、ポリジメチルグルタルイミドとキノンジアジド化合物を少なくとも含むこ

とを特徴とするパタン形成方法。

【請求項10】請求項1乃至6記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジストが少なくとも高分子化合物を含み、前記高分子化合物が少なくとも、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体、又はメタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体の共重合体であることを特徴とするパタン形成方法。

10 【請求項11】請求項10に記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジストが、キノンジアジド化合物を含むことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項12】請求項1乃至6記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジストが、露光で酸を発生する化合物及び高分子化合物を少なくとも含み、前記高分子化合物が少なくとも、

アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体、

メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体、又は第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体の共重合体であることを特徴とするパタン形成方法。

20 【請求項13】請求項10乃至12記載のパタン形成方法において、上記高分子化合物が上記の単量体以外に、上記露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、 $8,000(1/\text{cm}\cdot\text{mol})$ 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を含む共重合体であることを特徴とするパタン形成方法。

30 【請求項14】請求項9乃至13記載のパタン形成方法において、上記第1のフォトレジストが、上記露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、 $8,000(1/\text{cm}\cdot\text{mol})$ 以上の吸光剤を含むことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項15】請求項14に記載のパタン形成方法において、上記吸光剤がフェノール性水酸基を含むことを特徴とするパタン形成方法。

40 【請求項16】請求項9乃至15記載のパタン形成方法において、上記第2のフォトレジストが、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物を少なくとも含むことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項17】請求項9乃至15記載のパタン形成方法において、上記第2のフォトレジストが、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物及びキノンジアジド化合物を少なくとも含むことを特徴とするパタン形成方法。

【請求項18】請求項9乃至15記載のパタン形成方法において、上記第2のフォトレジストが、露光で酸を発生する化合物および芳香環を有する高分子化合物を少な

くとも含み、上記ボタン露光又は上記ボタン露光と露光後の加熱処理により、アルカリ可溶性が増大するポジ型のフォトレジストであることを特徴とするボタン形成方法。

【請求項19】ポリジメチルグルタリミド、キノンジアジド化合物及び365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記材料の塗膜の吸光度が1 $\mu$ m当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項20】キノンジアジド化合物、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤及び少なくとも、

アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる第1の単量体、又はメタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる第2の単量体の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記材料の塗膜の吸光度が1 $\mu$ m当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反

射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項21】請求項20に記載のフォトレジスト材料において、上記の365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤の代わりに、上記高分子化合物が、上記第1又は第2の単量体以外に、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第3の単量体を共重合したものであることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項22】請求項20に記載のフォトレジスト材料において、上記高分子化合物が、上記第1又は第2の単量体と、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第3の単量体の共重合体であることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項23】露光により酸を発生する化合物、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤及び少なくとも、

アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる第1の単量体、メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる第2の単量体、又は第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる第3の単量体の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記フォトレジスト膜の吸光度が1 $\mu$ m当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項24】請求項23に記載のフォトレジスト材料において、上記の365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤の代わりに、上記高分子化合物が、上記第1、第2又は第3の単量体以外に、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第4の単量体を共重合したものであることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項25】請求項23に記載のフォトレジスト材料において、上記高分子化合物が、上記第1、第2又は第3の単量体と、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第4の単量体の共重合体であることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項26】露光により酸を発生する化合物、248nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤、及び少なくとも、

アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる第1の単量体、メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる第2の単量体、又は第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記フォトレジスト膜の吸光度が1 $\mu$ m当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項27】請求項26に記載のフォトレジスト材料において、上記の248nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上の吸光剤の代わりに、上記高分子化合物が、上記第1、第2又は第3の単量体以外に、248nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第4の単量体を共重合したものであることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【請求項28】請求項26に記載のフォトレジスト材料において、上記高分子化合物が、上記第1、第2又は第3の単量体と、248nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000(1/cm $\cdot$ mol)以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる第4の単量体の共重合体であることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体デバイス、磁気

バブル素子、光ディスク、液晶等の製造時のリソグラフィ技術を用いるボタン形成方法、それを用いるフォトリジストに関する。特に基板からの反射光に起因するボタンの寸法の変動を低減させるためのボタン形成方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】半導体デバイス等の製造においては、シリコンウエーハなどの基板上にフォトリジスト膜を形成し、ボタン露光をした後、現像処理を施し、基板上にレジストのボタンを形成させるフォトリソグラフィー技術が用いられている。

【0003】このフォトリソグラフィーにおいてボタン露光光の基板表面の反射に起因する定在波効果及びハレーション（基板段差からの乱反射）によるレジストボタン寸法の変動、ボタン変形が大きな問題となっている。

【0004】定在波効果やハレーションを低減させる法として、フォトリジスト膜の下層に、感光性のない光吸収層（反射防止層）を用いる方法が知られている（特開昭59-93448、特開昭60-227254）。

【0005】この方法では、反射防止層が感光性を持たないため、上層のフォトリジスト膜を露光、現像してボタンを形成後、湿式または乾式エッチングで下層の反射防止膜を除去する。

【0006】他の方法としては、ポータブルコンフォーマブルマスク（PCM）法と呼ばれる多層レジストプロセスが知られている。（例えば特開昭60-203941）。これは吸光剤を含むポリメチルイソプロピルケトン（PMIPK）等を下層レジストとして用い、上層にはノボラック樹脂-キノンジアジド化合物からなるポジ型レジストを用いるものである。

【0007】この方法においては、まず第1の露光光により上層レジストに潜像を形成し、現像によってボタンを下層レジスト上に形成する。ボタン露光の際、下層レジストは、反射防止膜として機能し、干渉作用や乱反射を低減させる。次にボタン形成された上層レジストをマスクとして、第2の露光光による全面露光で下層レジストに潜像を形成し、上層とは異なる現像液で現像する。その結果、上層レジストのボタンが下層レジストに転写される。

【0008】また特開昭60-142515には、下層部のフォトリジスト膜が上層部のレジスト膜に比して、波長350~500nmを吸収する物質が多く含まれるような多層レジストを用いて、ボタンを形成する方法が開示されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】特開昭59-93448、特開昭60-227254に見られるような、感光性を持たない反射防止層を用いる方法では、下層を乾式エッチングする場合は、工程が増えスループットが低下するという欠点があり、湿式エッチングする場合は、異

方性がないため、微細ボタンの形成が難しいという欠点がある。

【0010】また特開昭60-203941に見られるようなポータブルコンフォーマブルマスク（PCM）法は、2回の露光、2回の現像が必要であり、工程が複雑であるという欠点がある。

【0011】また特開昭60-142515に見られる方法では、下層部の吸収が大きいため、下層部では到達する露光光が減少し露光量が不足する。したがって、ポジ型レジストでボタン形成を行う場合は、基板表面付近でのレジストの裾引きのために、下層部がマスクどおりの寸法にはならず寸法制御性が悪くなる。

【0012】本発明の目的は、従来技術の欠点を克服し、フォトリソグラフィー技術により微細ボタンの形成を行う際に課題となっている、基板からの反射光による定在波効果やハレーションで起こるボタンの寸法変動、ボタンの変形を低減させるボタン形成方法及びそれを用いるフォトリジストを提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的は、基板上に第1のフォトリジスト膜を形成する工程、第1のフォトリジスト膜上に第2のフォトリジスト膜を形成する工程、ボタン露光又はボタン露光と露光後の加熱処理により、第1及び第2のフォトリジスト膜に潜像を形成する工程、潜像形成後に第1及び第2のフォトリジスト膜を同一現像液で現像する工程を含むボタン形成方法において、第1のフォトリジストの露光波長における吸光度が、第2のフォトリジスト膜の吸光度よりも大きく、現像後の第1のフォトリジストのボタン寸法が、第2のフォトリジストのボタン寸法以下となることを特徴とするボタン形成方法により達成できる。

【0014】ここで露光波長における吸光度としては、第1のフォトリジスト膜は、1 $\mu$ m当たり2から6の範囲にあり、第2のフォトリジスト膜は、1 $\mu$ m当たり0.1から0.8の範囲にあるものが望ましい。

【0015】第1のフォトリジスト膜の吸光度が、1 $\mu$ m当たり2より小さい場合は、基板からの反射光を防ぐ効果が十分でないため、本発明の目的に適さない。逆に6より大きい場合は、露光光が底部まで届きにくく、ボタンが形成できない。したがって、1 $\mu$ m当たりの吸光度が2から6の範囲が望ましく、特に3から5の範囲が望ましい。また、第2のフォトリジスト膜の吸光度が、1 $\mu$ m当たり0.8を超える場合は、良好な露光プロファイルが得られないため本発明の目的には適さない。

【0016】現像後の第1のフォトリジストのボタン寸法は、その上にある第2のフォトリジストのボタン寸法以下となることが望ましい。第1のフォトリジストは、吸光度が大きく反射防止膜として機能するため、そこで露光光のプロファイルが悪い。したがって、得られるボタンは矩形になりにくく、その部分の寸法制御性は悪

い。これに対して、第2のフォトレジストは、下に反射防止膜である第1のフォトレジストがあり、それ自身の吸光度は小さく、そこでの露光プロファイルは良く、反射の影響もない。その結果、得られるパタンは矩形で寸法制御性も良い。ここで第1のフォトレジストの寸法が、第2のフォトレジストの寸法より大きいと、その後、に続く基板を加工するドライエッチングの際に、寸法制御性が悪い第1のフォトレジストをマスクとしてエッチングが行われて、基板の加工された部分の寸法制御性が悪くなる。

【0017】第1のフォトレジスト膜の膜厚は、第2のフォトレジスト膜の膜厚よりも小さいものが望ましい。また、この第1のフォトレジスト膜の膜厚は、0.05  $\mu\text{m}$ から0.5  $\mu\text{m}$ の範囲が望ましく、特に0.1  $\mu\text{m}$ から0.3  $\mu\text{m}$ が望ましい。この第1のフォトレジスト膜の膜厚が大きすぎる場合は、その吸収のため、露光が底部まで届きにくく、パタン形成ができない。

【0018】上述のように現像後の第1のフォトレジストのパタン寸法を、その上にある第2のフォトレジストの部分のパタン寸法以下にするためには、ポジ型の場合、第1のフォトレジストの感度が、第2のフォトレジストの感度よりも高い必要がある。第1のフォトレジストの感度が、第2のフォトレジストの感度より低い場合は、基板付近の第1のフォトレジストが感光しにくいことになり、ポジ型では現像後の第1のフォトレジストのパタン寸法が、第2のフォトレジストのパタン寸法より大きくなり、本発明の目的に適さない。

【0019】また、逆に第1のフォトレジストの感度が、第2のフォトレジストの感度に比べ高すぎる場合は、第1のフォトレジストに対する露光が過剰になり、パタンが倒れたり剥がれたりしやすくなる。したがって、第1のフォトレジストの感度は、第2のフォトレジストの感度の1倍から20倍の範囲であるものが望ましい。本発明のパタン形成方法で用いる第1および第2のフォトレジストの具体例としては、芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物とキノンジアジド化合物を少なくとも含むポジ型のフォトレジストを挙げることができる。

【0020】ここで芳香環を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ハロゲン化ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、アセトン-ピロガロール樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。またキノンジアジド化合物としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ化合物の1,2-ナフトキノンジアジド-5-（及び/又は-4-）スルホニルクロリドとのエステル化合物が挙げられる。これらのキノンジアジド化合物は単独で、あるいは、2種以上の組合せで用いることができる。

【0021】また、本発明で用いる第1および第2のフ

ォトレジストとしては、活性放射線の照射により酸を発生する化合物、及び芳香環を有する高分子化合物を少なくとも含み、パタン露光又はパタン露光と露光後の加熱処理により、アルカリ可溶性が増大するポジ型のフォトレジストを挙げることができる。

【0022】このような材料の具体例としては、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類などの露光により酸を発生する化合物と、アルカリ可溶性のフェノール樹脂の水酸基を $t$ -ブトキシカルボニル基、テトヒドロピラニル基などで保護したものを少なくとも含む材料や、前述の露光により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性のフェノール樹脂、アルカリ可溶性の低分子化合物あるいは高分子化合物のアルカリ可溶性基を $t$ -ブトキシカルボニル基、テトヒドロピラニル基などで保護した化合物を少なくとも含む材料が挙げられる。このような材料では、露光により酸を発生する化合物の量を変えることにより、感度を調整することが容易である。

【0023】本発明のパタン形成方法に用いる第1のフォトレジストは、上記のようなフォトレジストに以下のような吸光剤を添加して、露光波長における吸光度を高めることができる。

【0024】吸光剤としては、トリアゾール系、モノアゾ系、クマリン系、ピラズロン系、イミダゾリン系、アゾメチン系、スチルベン系、アセナフテン系、ベンゾフェノン系、カルコン系、アントラセン系、ベンジリデンインデン系等の材料が挙げられる。

【0025】なお、吸光剤としてはこれらに限定されるものではなく、露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上のもので、フォトレジストのプリベーク等の熱処理時に昇華せず、フォトレジストの感光特性、溶解特性に悪影響を与えないものであれば使用することができる。

【0026】これらの吸光剤は、単独で用いても良いし、また2種以上混合して用いることもできる。また、これらの吸光剤は、第1のフォトレジストに含まれる高分子化合物に共有結合させて使用することもできる。さらにこれらの吸光剤は、上述の吸光度の条件を満たす範囲で、第2のフォトレジストに含まれていても良い。

【0027】本発明のパタン形成方法において、現像液がアルカリ水溶液である場合、上述の吸光剤として、フェノール性水酸基を有する吸光剤を用いても良い。そのような吸光剤は、フォトレジストへの添加によりフォトレジストの溶解速度を加速する。したがって、ポジ型のフォトレジストの場合は、見かけ高感度化する。

【0028】本発明のパタン形成方法で用いる第1のフォトレジストと第2のフォトレジストは、全く異なる材料であっても良い。

【0029】例えば第1のフォトレジストとして、ポリジメチルグルタルイミドとキノンジアジド化合物を少な

くとも含む材料を用いても良い。ここでポリジメチルグルタルイミドは、フェノール性水酸基を有する高分子化合物とはレジスト溶媒に対する溶解性が異なる。したがって、第2のフォトレジストとして、フェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いた場合、より二層に膜が形成しやすい。

【0030】ここでのキノンジアジド化合物としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/又は-4-) スルホニルクロリドとのエステル化合物が挙げられる。これらのキノンジアジド化合物は単独で、あるいは、2種以上の組合せで用いることができる。

【0031】このポリジメチルグルタルイミドとキノンジアジド化合物を少なくとも含む材料は、露光波長に吸収を持つ吸光剤を添加することが望ましい。ここで用いる吸光剤としては、前述した材料が挙げられる。

【0032】なお、吸光剤としてはこれらに限定されるものではなく、露光波長に強い吸収を有し、フォトレジストのプリバーク等の熱処理時に昇華せず、フォトレジストの感光特性、溶解特性に悪影響を与えないものであれば使用することができる。

【0033】また第1のフォトレジストの構成成分として、少なくとも以下の単量体の共重合体である高分子化合物を用いても良い。

【0034】1) アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0035】2) メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0036】上述の高分子化合物も、フェノール性水酸基を有する高分子化合物とはレジスト溶媒に対する溶解性が異なる。したがって、第2のフォトレジストとして、フェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いた場合、より二層に膜が形成しやすい。この場合も感光剤として、前述のようなキノンジアジド化合物を用いることができる。また前述したような露光波長に吸収を持つ吸光剤を添加することが望ましい。

【0037】さらに上記高分子化合物は、上記の単量体1) 2) 以外に、露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ ) 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を共重合体したものであっても良い。露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ ) 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルは、上述のような露光波長に吸収を持つ吸光剤をエステル化することにより合成できる。このような共重合体では、吸光剤が高分子化合物の一部となっているため、二層に膜を形成した際に吸光剤が上層

に混入しにくい。

【0038】さらに第1のフォトレジストが、活性放射線による露光で酸を発生する化合物及び高分子化合物を少なくとも含み、前記高分子化合物が少なくとも下記の単量体の共重合体であっても良い。

【0039】1) アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0040】2) メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0041】3) 第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0042】ここで露光により酸を発生する化合物としては、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類などが挙げられる。

【0043】上記のフォトレジストでは、露光及び露光後の加熱処理で、露光部では発生した酸により、第3-ブチルメタクリレートあるいは第3-ブチルアクリレートの第3-ブチルが脱離し、メタクリル酸あるいはアクリル酸ができるため、その部分のアルカリ溶解性が増し、アルカリ現象でポジ型となる。

【0044】この場合も、前述したような露光波長に吸収を持つ吸光剤を添加することが望ましい。さらに上記高分子化合物は、上記の単量体1) 2) 3) 以外に、露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ ) 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を共重合体したものであっても良い。露光波長におけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ ) 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルは、上述のような露光波長に吸収を持つ吸光剤をエステル化することにより合成できる。このような共重合体では、吸光剤が高分子化合物の一部となっているため、二層に膜を形成した際に吸光剤が上層に混入しにくい。

【0045】本発明のバタン形成方法において、第1のフォトレジストの高分子成分として上記のようなポリジメチルグルタルイミド、あるいはメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル等の共重合体を用いる場合、第2のフォトレジストとしては、フェノール性水酸基を有する高分子化合物を含むもので、紫外光、遠紫外光、真空紫外光等に感光性を有し、現像プロセスによりバタンを形成しうる任意の材料が挙げられる。

【0046】ここで少なくとも第2のフォトレジストは、レジストバタンが形成された後の基板へバタンを転写する際に、十分なドライエッチ耐性を有していることが望ましい。そこで露光光として紫外光、遠紫外光を用いる場合は、芳香環を有する高分子化合物を含んでいる

【0047】また、本発明のボタン形成方法に用いられるフォトレジスト材料も、本発明の対象となる。

【0048】本発明のフォトレジスト材料としては、ポリジメチルグルタリイミド、キノンジアジド化合物及び365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上の吸光剤を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記材料の塗膜の吸光度が $1\mu\text{m}$ 当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料が挙げられる。

【0049】またキノンジアジド化合物、365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上の吸光剤、及び少なくとも下記の単量体の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記材料の塗膜の吸光度が $1\mu\text{m}$ 当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料も挙げられる。

【0050】1) アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0051】2) メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0052】これら上述の高分子化合物は、フェノール性水酸基を有する高分子化合物とはレジスト溶媒に対する溶解性が異なる。したがって、これらの材料の上では、フェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いたフォトレジスト膜を、二層に形成しやすい。

【0053】ここで用いるキノンジアジド化合物としては、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ化合物の1,2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/又は-4-) スルホニルクロリドとのエステル化合物が挙げられる。これらのキノンジアジド化合物は単独で、あるいは、2種以上の組合せで用いることができる。

【0054】さらに365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上の吸光剤としては、クマリン系、スチルベン系、カルコン系、アントラセン系、ベンジリデンインデン系等の材料が挙げられる。この中で、フォトレジストのプリベーク等の熱処理時に昇華せず、フォトレジストの感光特性、溶解特性に悪影響を与えないものが望ましい。これら吸光剤は、単独で用いても良いし、また2種以上混合して用いることもできる。

【0055】さらに吸光剤を加える代わりに、上記高分子化合物は、上記の単量体1) 2) 以外に、3) 365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を共重合体したものであっても良い。このような共重合体では、吸光剤が高分子化合物の一部となっているた

め、二層に膜を形成した際に吸光剤が上層に混入しにくい。

【0056】また上記のような吸光剤を共重合した高分子化合物に、さらに吸光剤を添加しても良い。

【0057】また露光により酸を発生する化合物、及び365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上の吸光剤、及び少なくとも下記の単量体1) 2) 3) の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、365nmにおける前記フォトレジスト膜の吸光度が、 $1\mu\text{m}$ 当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料も本発明の対象となりうる。

【0058】1) アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0059】2) メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0060】3) 第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0061】ここで露光により酸を発生する化合物としては、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類などが挙げられる。必要に応じて、これらの酸発生剤は、それを増感する増感剤と共に用いても良い。吸光剤としては、上述のようなものを用いることができる上記のフォトレジストでは、露光及び露光後の加熱処理で、露光部では発生した酸により、第3-ブチルメタクリレートあるいは第3-ブチルアクリレートの第3-ブチルが脱離し、メタクリル酸あるいはアクリル酸ができるため、その部分のアルカリ溶解性が増し、アルカリ現像でポジ型となる。

【0062】さらにこの場合も吸光剤を加える代わりに、上記高分子化合物が、上記の単量体1) 2) 3) 以外に、4) 365nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を共重合体したものであっても良い。このような共重合体では、吸光剤が高分子化合物の一部となっているため、二層に膜を形成した際に吸光剤が上層に混入しにくい。

【0063】また上記のような吸光剤を共重合した高分子化合物に、さらに吸光剤を添加しても良い。

【0064】また露光により酸を発生する化合物、248nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ )以上の吸光剤、少なくとも下記の単量体1) 2) 3) の共重合体である高分子化合物を少なくとも含む材料で、248nmにおける前記フォトレジスト膜の吸光度が、 $1\mu\text{m}$ 当たり2から6の範囲にあることを特徴とする反射防止効果有するフォトレジスト材料も

本発明の対象となりうる。1) アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0065】2) メタクリレート系のカルボン酸及びアクリレート系のカルボン酸及びその組合せからなる群から選ばれる単量体。

【0066】3) 第3-ブチルメタクリレート及び第3-ブチルアクリレート及びその組合せからなる群から選ばれる単量体、ここで露光により酸を発生する化合物としては、オニウム塩類、スルホン酸エステル類、スルホン酸のニトロベンジルエステル類などが挙げられる。必要に応じて、これらの酸発生剤は、それを増感する増感剤と共に用いても良い。吸光剤としては、アントラセン系、ベンゾフェノン系等の材料が挙げられるが、フォトレジストのプリバーク等の熱処理時に昇華せず、フォトレジストの感光特性、溶解特性に悪影響を与えないものであれば、これらに限らない。これら吸光剤は、単独で用いても良いし、また2種以上混合して用いることもできる。上述のようなものを用いることができる。

さらにこの場合も吸光剤を加える代わりに、上記高分子化合物が、上記の単量体1) 2) 3) 以外に、4) 248 nmにおけるモル吸光係数 $\epsilon$ が、8,000 ( $1/\text{cm} \cdot \text{mol}$ ) 以上のメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル及びその組合せからなる群から選ばれる単量体を共重合体したものであっても良い。このような共重合体では、吸光剤が高分子化合物の一部となっているため、二層に膜を形成した際に吸光剤が上層に混入しにくい。

【0067】また上記のような吸光剤を共重合した高分子化合物に、さらに吸光剤を添加しても良い。

【0068】

【作用】リソグラフィ技術によりパターン形成を行なう際、レジスト膜に入射した光が基板界面で反射し、その反射光が原因でレジストのパターン寸法精度の低下やパターンの変形が起きる。

【0069】本発明のパターン形成方法では、露光波長における吸光度が、より大きいフォトレジスト膜を下層に、より吸光度の小さいフォトレジスト膜を上層に用いて、1回の露光、現像で上層下層ともパターン形成を行う。下層の材料は、基板からの反射光を防止する反射防止膜として働くため、上層はパターン露光により矩形にしかも寸法精度良く加工される。これに対して、下層ではその吸収のため露光量が不足し、パターン形状が台形となり、解像度および寸法制御性が低下する。ポジ型レジストの場合、下層部が露光量不足でポジ化しなくなることありえる。このように下層の部分の寸法が、その上層の部分の寸法より大きいと、その後続くドライエッチングの際に、寸法制御性が悪い下層の部分をマスクとしてエッチングが行われる。その結果、加工された基板の寸法制御性が悪くなる。

【0070】本発明では、下層に吸光度は大きいものの、より高感度なフォトレジスト膜を用いる。そのため下層部の形状は台形であるものの、下層部の寸法はその上層の部分のパターン寸法以下になる。したがって、基板のドライエッチングの際は、矩形に寸法精度良く形成された上層の寸法でエッチングされることになる。その結果、基板からの反射が防止でき、寸法精度良くパターンが形成される。

【0071】

【実施例】実施例に先立ち本発明で用いた材料の合成例について述べる。

【0072】＜合成例1＞ 9-アントリルメチルメタクリレートの合成

乾燥窒素気流下、200 ml フラスコ中に、9-アントラセンメタノール8.4 g、トリエチルアミン6.3 g、テトラヒドロフラン60 mlを入れ、氷冷しながらそこへメタクリル酸クロリド5.7 gのテトラヒドロフラン(30 ml)を滴下した。滴下終了後、氷冷したまま約1時間攪拌し、その後室温で数時間攪拌した。

【0073】次にここへジエチルエーテル約200 mlを加え、反応の副生成物であるトリエチルアミンの塩酸塩をろ別した。ろ液を塩酸水溶液で洗浄し、次いで炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、最後に水で洗浄した。これを硫酸マグネシウムで乾燥し、その後溶媒を減圧留去して、黄色の9-アントリルメチルメタクリレート10 gを得た。構造は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより確認した。

【0074】この9-アントリルメチルメタクリレートのモル吸光係数をエタノール中で測ったところ、248 nmでは、 $\epsilon = 95,000 (1/\text{cm} \cdot \text{mol})$ 、365 nmでは、 $\epsilon = 9,000 (1/\text{cm} \cdot \text{mol})$ であった。

【0075】ここでは、9-アントリルメチルメタクリレートの合成例について述べたが、合成の原料として9-アントラセンメタノールの代わりにフェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を有する吸光剤を用いれば、吸光部分を有するメタクリル酸エステルを合成できる。またここでメタクリル酸クロリドの代わりにアクリル酸クロリドを用いれば、吸光部分を有するアクリル酸エステルを合成できる。＜合成例2＞ メタクリル酸エステル共重合体の合成

200 ml 3口フラスコに、モノマーとして減圧蒸留で精製した第3-ブチルメタクリレート3.0 g、メチルメタクリレート1.5 g及びメタクリル酸1.5 gを入れ、さらに合成例1に従い合成した9-アントリルメチルメタクリレート9.0 gを加え、溶媒としてテトラヒドロフラン50 ml、重合開始剤としてメタノールで再結晶したアゾビスイソブチロニトリル1.2 gを加えた。これを窒素気流下で、約70℃で加熱還流しながら8時間重合を行った。重合後、テトラヒドロフラン10

0 mlを加え、その溶液をn-ヘキサン約700 mlに滴下して再沈殿を行った。沈殿したポリマーをろ別、乾燥してメタクリル酸エステル共重合体13.5 gを得た。

【0076】得られたポリマーの構造を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルで確認したところ、ほぼ仕込みのモノマー組成(モル比)である第3-ブチルメタクリレート20%、メチルメタクリレート10%、メタクリル酸10%及び9-アントリルメチルメタクリレート60%であることがわかった。

【0077】本発明について、以下に示す実施例により説明する。

【0078】＜実施例1＞高さ0.3 μmのSiO<sub>2</sub>のボタンを有するシリコンウエハ上に約0.3 μmのアルミニウムを真空蒸着して基板とした。この基板上に、合成例2で合成した第3-ブチルメタクリレート20%、メチルメタクリレート10%、メタクリル酸10%及び9-アントリルメチルメタクリレート60%からなる共重合体100重量部、ジフェニルヨードニウムトリフレート2重量部、吸光剤として自家合成した1,4-ジ(4-ヒドロキシベンザル)アセトフェノン(365 nmでの、 $\epsilon = (1/\text{cm} \cdot \text{mol})$ ) 30重量部からなる第1のフォトレジスト膜(膜厚0.20 μm)を形成し、その上にm, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル25重量部からなる第2のフォトレジスト膜(膜厚0.8 μm)を形成した。

【0079】下層に形成した第1のフォトレジスト膜の365 nmにおける吸光度は、膜厚0.20 μmで0.60であり、膜厚1 μmでは3.0であった。これに対して上層に用いた第2のフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.8 μmで0.38であり、膜厚1 μmでは0.48であった。

【0080】次いで500 W Xe-Hgランプ(ウシオ電機製)および365 nmのバンドパスフィルタ(Shott製)により、マスクを用いてコンタクト露光を行った。露光後、100℃で2分間、露光後ベークを行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液(NMD-3、東京応化工業製)で、23℃で60秒間行った後、純水で30秒間リンスを行なった。

【0081】この結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクボタンにほぼ忠実なボタンが形成された。1.0 μmのラインボタンの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストボタンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、ボタン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小

さく、反射防止効果が確認された。

【0082】なお、上記のプロセス条件で、第1のフォトレジスト膜および第2のフォトレジスト膜の感度を別々に比較したところ、現像後の残膜厚が0になる露光量は、第1のフォトレジスト膜が50 mJ/cm<sup>2</sup>が、第2のフォトレジスト膜70 mJ/cm<sup>2</sup>であり、第1のフォトレジスト膜の方が高感度であった。

【0083】＜実施例2＞実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、合成例2と同様にして合成した第3-ブチルメタクリレート10%、メチルメタクリレート80%、およびメタクリル酸10%からなる共重合体100重量部、ジフェニルヨードニウムトリフレート5重量部、吸光剤として自家合成した4-ヒドロキシベンジリデンインデン(365 nmでの、 $\epsilon = (1/\text{cm} \cdot \text{mol})$ ) 30重量部、増感剤として9-アントラセンメタノール3重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.25 μm)を用い、第2のフォトレジストの代わりにm, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、4 b, 5, 9 b, 10-テトラヒドロ-2, 3, 7, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル30重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.70 μm)を用いて実施例1と同様の実験を行った。

【0084】下層に形成したフォトレジスト膜の365 nmにおける吸光度は、膜厚0.25 μmで0.58であり、膜厚1 μmでは2.3であった。これに対して上層に用いたフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.7 μmで0.39であり、膜厚1 μmでは0.55であった。

【0085】次いで実施例1と同様に露光、露光後ベーク、現像を行った。その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクボタンにほぼ忠実なボタンが形成された。1.0 μmのラインボタンの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストボタンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、ボタン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0086】なお、上記のプロセス条件で、第1のフォトレジスト膜および第2のフォトレジスト膜の感度を別々に比較したところ、現像後の残膜厚が0になる露光量は、第1のフォトレジスト膜が30 mJ/cm<sup>2</sup>が、第2のフォトレジスト膜60 mJ/cm<sup>2</sup>であり、第1のフォトレジスト膜の方が高感度であった。

【0087】＜実施例3＞実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、合成例2と同様にして合成した第3-ブチルメタクリレート20%、メチルメタクリ

レート45%、メタクリル酸10%及び9-アントリルメチルメタクリレート25%からなる共重合体100重量部、ジフェニルヨードニウムトリフレート5重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.26 $\mu$ m)を用い、第2のフォトレジストの代わりに30%テトラヒドロピラニル化ポリ(p-ビニルフェノール)100重量部、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロロメタンスルホン酸塩3重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.70 $\mu$ m)を用いて実施例1と同様の実験を行った。

【0088】下層に形成したフォトレジスト膜の248nmにおける吸光度は、膜厚0.26 $\mu$ mで1.5であり、膜厚1 $\mu$ mでは5.8であった。これに対して上層に用いたフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.7 $\mu$ mで0.32であり、膜厚1 $\mu$ mでは0.45であった。

【0089】次いで500W Xe-Hgランプ(ウシオ電機製)および250nmの干渉フィルタ(日本真空光学製)により、マスクを用いてコンタクト露光を行った。露光後、露光後ベークを100℃、2分行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液(NMD-3、東京応化製)で、23℃で120秒間行った後、純水で30秒間リンスを行なった。

【0090】その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。1.0 $\mu$ mのラインパターの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、ボタン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0091】なお、上記のプロセス条件で、第1のフォトレジスト膜および第2のフォトレジスト膜の感度を別々に比較したところ、現像後の残膜厚が0になる露光量は、第1のフォトレジスト膜が10mJ/cm<sup>2</sup>が、第2のフォトレジスト膜60mJ/cm<sup>2</sup>であり、第1のフォトレジスト膜の方が高感度であった。

【0092】<実施例4>実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、合成例2と同様に合成した第3-ブチルメタクリレート10%、メチルメタクリレート80%及びメタクリル酸10%からなる共重合体100重量部、ジフェニルヨードニウムトリフレート5重量部、吸光剤1,8,9-トリヒドロキシアントラセン10重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.26 $\mu$ m)を用い、第2のフォトレジストの代わりに30%テトラヒドロピラニル化ポリ(p-ビニルフェノール)100重量部、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロロメタンスルホン酸塩1重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.70 $\mu$ m)を用いて実施例1と

同様の実験を行った。

【0093】下層に形成したフォトレジスト膜の248nmにおける吸光度は、膜厚0.26 $\mu$ mで0.65であり、膜厚1 $\mu$ mでは2.5であった。これに対して上層に用いたフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.7 $\mu$ mで0.32であり、膜厚1 $\mu$ mでは0.45であった。

【0094】次いで500W Xe-Hgランプ(ウシオ電機製)および250nmの干渉フィルタ(日本真空光学製)により、マスクを用いてコンタクト露光を行った。露光後、露光後ベークを100℃、2分行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液(NMD-3、東京応化製)で、23℃で120秒間行った後、純水で30秒間リンスを行なった。

【0095】その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。1.0 $\mu$ mのラインパターの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、ボタン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0096】<実施例5>実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、合成例2と同様に合成した第3-ブチルメタクリレート42%、メチルメタクリレート42%、およびメタクリル酸16%からなる共重合体100重量部、2,4',7-トリヒドロキシ-2,4,4-トリメチルフラバンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル30重量部、吸光剤として自家合成した4-ヒドロキシベンジリデンインデン30重量部からなるフォトレジスト膜(膜厚0.20 $\mu$ m)を用い、第2のフォトレジストの代わりにOFPR800(東京応化工業製)の膜(膜厚0.70 $\mu$ m)を用いて実施例1と同様の実験を行った。

【0097】下層に形成した吸光剤入りのフォトレジストの365nmにおける吸光度は、膜厚0.20 $\mu$ mで0.62であり、膜厚1 $\mu$ mでは3.1であった。これに対して上層に用いたOFPR800の吸光度は、膜厚0.7 $\mu$ mで0.39であり、膜厚1 $\mu$ mでは0.55であった。

【0098】次いで実施例1と同様に露光、現像を行った。その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。1.0 $\mu$ mのラインパターの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、ボタン寸法

幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0099】＜実施例6＞実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、合成例2と同様に合成した第3-ブチルメタクリレート20%、メタクリル酸18%及び9-アントリルメチルメタクリレート62%からなる共重合体100重量部、6, 7, 6', 7'-テトラヒドロキシ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロインダンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル30重量部、吸光剤として自家合成した4-ヒドロキシベンジリデンインデン20重量部からなるフォトレジスト膜（膜厚0.20μm）を用い、第2のフォトレジスト膜の代わりにm, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル25重量部からなるフォトレジスト膜（膜厚0.8μm）を形成した。

【0100】下層に形成した第1のフォトレジスト膜の365nmにおける吸光度は、膜厚0.20μmで0.72であり、膜厚1μmでは3.6であった。これに対して上層に用いた第2のフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.8μmで0.38であり、膜厚1μmでは0.48であった。

【0101】次いで実施例1と同様に露光、現像を行った。その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。1.0μmのラインパタンの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、パターン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0102】＜実施例7＞実施例1で用いた第1のフォトレジスト膜の代わりに、ポリジメチルグルタリイミド100重量部、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸テトラエステル40重量部、吸光剤として自家合成した4-ヒドロキシベンジリデンインデン30重量部からなるフォトレジスト膜（膜厚0.20μm）を用い、第2のフォトレジスト膜の代わりにm, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル25重量部からなるフォトレジスト膜（膜厚0.8μm）を形成した。

【0103】下層に形成した第1のフォトレジスト膜の365nmにおける吸光度は、膜厚0.20μmで0.60であり、膜厚1μmでは3.0であった。これに対して上層に用いた第2のフォトレジスト膜の吸光度は、膜厚0.8μmで0.38であり、膜厚1μmでは0.

48であった。

【0104】次いで実施例1と同様に露光、現像を行った。その結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。1.0μmのラインパタンの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、実施例1と同様に図1のようであり、上層部の定在波は小さかった。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、パターン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0105】なお、上記のプロセス条件で、第1のフォトレジスト膜および第2のフォトレジスト膜の感度を別々に比較したところ、現像後の残膜厚が0になる露光量は、第1のフォトレジスト膜が60mJ/cm<sup>2</sup>が、第2のフォトレジスト膜70mJ/cm<sup>2</sup>であり、第1のフォトレジスト膜の方が高感度であった。

【0106】＜実施例8＞高さ0.3μmのSiO<sub>2</sub>のパターンを有するシリコンウエハ上に約0.3μmのアルミニウムを真空蒸着して基板とした。この基板上に、m, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-2, 3, 7, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸トリエステル25重量部、吸光剤として自家合成した1, 4-ジ(4-ヒドロキシベンザル)アセトフェノン30重量部からなる感放射線組成物の膜（膜厚約0.30μm）を形成し、その上にm, p-クレゾールノボラック樹脂100重量部、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-2, 3, 7, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル25重量部からなる感放射線組成物の膜（膜厚約0.8μm）を形成した。

【0107】下層に形成した吸光剤入りの感放射線組成物の365nmにおける吸光度は、膜厚0.3μmで0.66であり、膜厚1μmでは2.2であった。これに対して上層に用いた感放射線組成物の吸光度は、膜厚0.8μmで0.40であり、膜厚1μmでは0.50であった。

【0108】次いで500W Xe-Hgランプ（ウシオ電機製）および365nmのバンドパスフィルタ（Schott製）により、マスクを用いてコンタクト露光を行った。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液（NMD-3、東京応化工業製）で、23℃で60秒間行った後、純水で30秒間リンスを行なった。

【0109】この結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。また、下地基板表面の段差部分に交差す

るレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、パターン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0110】＜実施例9＞高さ0.3 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>のパターンを有するシリコンウエハ上に約0.3 $\mu$ mのアルミニウムを真空蒸着して基板とした。この基板上に、重量平均分子量6,500のポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基の30%テトラヒドロピラニル化した樹脂100重量部、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロロメタンスルホン酸塩3重量部、吸光剤として4-ヒドロキシベンゾフェノン(248nmでの、 $\epsilon=13,000$ (l/cm $\cdot$ mol))30重量部からなる感放射線組成物の膜(膜厚0.3 $\mu$ m)を形成し、その上に上記の30%テトラヒドロピラニル化ポリ(p-ビニルフェノール)100重量部、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロロメタンスルホン酸塩3重量部からなる感放射線組成物の膜(膜厚0.8 $\mu$ m)を形成した。

【0111】次いで500W Xe-Hgランプ(ウシオ電機製)および250nmの干渉フィルタ(日本真空光学製)により、マスクを用いてコンタクト露光を行った。露光後、露光後バークを100℃、2分行なった。現像はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液(NMD-3、東京応化製)で、23℃で120秒間行なった後、純水で30秒間リンスを行なった。

【0112】下層に形成した吸光剤入りの感放射線組成物の248nmにおける吸光度は、膜厚0.3 $\mu$ mで0.63であり、膜厚1 $\mu$ mでは2.1であった。これに対して上層に用いた感放射線組成物の吸光度は、膜厚0.8 $\mu$ mで0.40であり、膜厚1 $\mu$ mでは0.50であった。

【0113】この結果、1回の現像処理により上記のレジスト膜は現像され、マスクパターンにほぼ忠実なパターンが形成された。また、下地基板表面の段差部分に交差するレジストパターンについても、山の部分と谷の部分に相当する位置で、パターン寸法幅を走査型電子顕微鏡により観察、測定したところ、その差は小さく、反射防止効果が確認された。

【0114】

【発明の効果】本発明によると、半導体デバイス等の製造時、リソグラフィー技術により微細パターンの形成を行う際に、基板からの反射光による干渉作用や乱反射で起こるパターンの寸法変動を低減することが可能である。さらにそのパターン形成が、1回の露光と現像で可能なため、従来の多層レジスト法に比べて工程が簡単である。

【図面の簡単な説明】

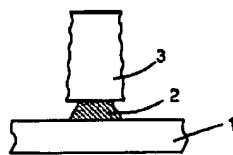
【図1】本発明により形成された1 $\mu$ mラインパターンの断面図である。

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…第1のフォトレジスト
- 3…第2のフォトレジスト

【図1】

図1



フロントページの続き

- (72)発明者 内野 正市  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内
- (72)発明者 上野 巧  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内
- (72)発明者 筒井 謙  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

- (72)発明者 福本 佳子  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内
- (72)発明者 小野塚 利彦  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内
- (72)発明者 森内 昇  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内

(72)発明者 白井 精一郎  
東京都青梅市今井2326番地 株式会社日立  
製作所デバイス開発センタ内